

ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT AND FABRICATION THEREOF

Publication number: JP2000196140

Publication date: 2000-07-14

Inventor: FUJITA YOSHIMASA; OGURA TAKASHI; KONO AKIHIKO

Applicant: SHARP KK

Classification:




- international: *H01L51/50; H01L51/30; H01L51/50; H01L51/05; (IPC1-7): H01L33/00; H05B33/10; H05B33/14; H05B33/22*

- european: H01L51/50E; H01L51/50G2; H01L51/50K

Application number: JP19980373865 19981228

Priority number(s): JP19980373865 19981228

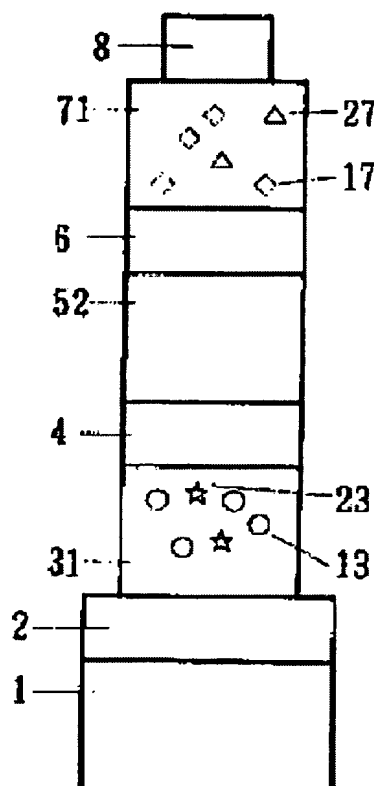
Also published as:

 EP1017118 (A2)
 US6566807 (B1)
 EP1017118 (A3)

Report a data error here

Abstract of JP2000196140

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescence element which can emit light at high brightness. **SOLUTION:** An organic electroluminescence element comprises an anode 2, a hole transport layer 31 doped with acceptor 23, an electron injection suppressing layer 4, a light emitting layer 52, a hole injection suppressing layer 6, an electron transport layer 71 doped with donor 17, and a cathode 8 formed sequentially on a substrate 1.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-196140
(P2000-196140A)

(43) 公開日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	A 3 K 0 0 7
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	
33/14		33/14	A
33/22		33/22	A
			C
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 19 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-373865

(22) 出願日 平成10年12月28日 (1998. 12. 28)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 藤田 悦昌

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72) 発明者 小倉 隆

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(74) 代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

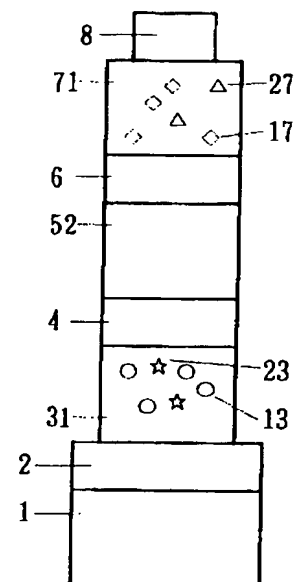
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子とその製造法

(57) 【要約】

【課題】 高輝度発光可能な有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを課題とする。

【解決手段】 基板1側から、陽極2、アクセプター23がドーブされた正孔輸送層31、電子の注入を抑制する電子注入抑制層4、発光層52、正孔の注入を抑制する正孔注入抑制層6、ドナー17がドーブされた電子輸送層71及び陰極8とから構成される有機エレクトロルミネッセンス素子により上記課題を解決する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極と陰極により挟持された少なくとも有機発光材料を含有する発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、少なくとも陽極と発光層の間で陽極側から、少なくとも正孔輸送材料とアクセプターを含有する正孔輸送層と、発光層から正孔輸送層への電子の注入を抑制する電子注入抑制層とを有するか、

$$|E_a(A)| \geq |E_a(EBL)| \text{ かつ } |E_a(EM)| \geq |E_a(EBL)| \quad (1)$$

(式中、 $E_a(A)$ はアクセプターの電子親和力、 $E_a(EBL)$ は電子注入抑制層を構成する材料の電子親和力、 $E_a(EM)$ は発光層を構成する材料の電子親和力) を満た

$$|I_p(D)| \leq |I_p(HBL)| \text{ かつ } |I_p(EM)| \leq |I_p(HBL)| \quad (2)$$

(式中、 $I_p(D)$ はドナーのイオン化ポテンシャル、 $I_p(HBL)$ は正孔注入抑制層を構成する材料のイオン化ポテンシャル、 $I_p(EM)$ は発光層を構成する材料のイオン化ポテンシャル) を満たす材料から構成される請求項1又は2に記載の素子。

【請求項4】 電子注入抑制層が、前記正孔輸送材料より構成される請求項1～3のいずれか1つに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 正孔注入抑制層が、前記電子輸送材料より構成される請求項1～4のいずれか1つに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 電子注入抑制層が、30nmより薄い請求項1～5のいずれか1つに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 正孔注入抑制層が、30nmより薄い請求項1～6のいずれか1つに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 アクセプターが、シアノ基を有する化合物である請求項1～7のいずれか1つに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 ドナーが、芳香族3級アミンを骨格に有する化合物であるか又は、縮合多環化合物である請求項1～8のいずれか1つに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】 請求項1～9のいずれか1つに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造法であって、陽極、正孔輸送層、電子注入抑制層、発光層、正孔注入抑制層、電子輸送層及び陰極が、真空成膜プロセスにより形成されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）とその製造法に関する。更に詳しくは、本発明は、ディスプレイ等に用いられる有機EL素子とその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、高度情報化に伴い、CRTよりも

又は発光層と陰極の間で発光層側から、少なくとも電子輸送材料とドナーを含有する電子輸送層と、発光層から電子輸送層への正孔の注入を抑制する正孔注入抑制層とを有すること特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 電子注入抑制層及び発光層が、下記式(1)

す材料から構成される請求項1に記載の素子。

【請求項3】 正孔注入抑制層及び発光層が、下記式(2)

薄く、低消費電力、軽量の表示素子としてフルカラーフラットディスプレイへのニーズが高まっている。この種の表示素子としては、非自発光型の液晶ディスプレイ(LCD)、自発光型のプラズマディスプレイ(PDP)及びELディスプレイ等が知られている。

【0003】 上記表示素子の内、ELディスプレイは、その発光励起機構及び構成材料の違いから、(1)発光層内での電子や正孔の局所的な移動により発光層を構成する材料(発光材料)を励起し、交流電界で発光する真性EL素子と、(2)電極からの電子と正孔の注入とその発光層内での再結合により発光材料を励起し、直流電界で発光する電荷注入型EL素子の2つに分けられる。

【0004】 上記(1)の真性EL素子には、一般に無機物からなる発光材料が用いられ、(2)の注入型ELの発光素子には、一般に有機物からなる発光材料が用いられる。つまり、真性EL素子＝無機EL素子であり、電荷注入型EL素子＝有機EL素子の関係が成り立つ。これらの中でも特に有機EL素子を用いたディスプレイは、自発光型であること、低消費電力化がはかれること、発光色が多様であること等の特徴を有するため、非常に注目を集めている。

【0005】 従来、有機EL素子の構成例として、図13に示す3層構造をもつものがよく知られている(Appl. Phys. Lett. 56(9), 26 February, 1990)。図13に示す従来の有機EL素子は、ガラスのような透明基板上1上に、インジウムスズ酸化物(ITO)のような仕事関数の大きな電極材料よりなる陽極2、正孔輸送材料13を含有する正孔輸送層3、発光層52、電子輸送材料17を含有する電子輸送層7、Mg/Agのような仕事関数の小さな電極材料よりなる陰極8が順次積層された構成になっている。この有機EL素子は、電極2及び8間に電圧を印加して、発光層52内に電子及び正孔を注入し、発光層内で形成される電子-正孔対の再結合エネルギーを蛍光又は燐光として放出させることにより発光する。このような有機EL素子の製造法としては、基板上に有機EL素子を構成する有機材料を真空中で加熱昇華させて成膜する真空蒸着法のようなドライプロセスや、有機材料を液面上に展開し、これを基板上に移し取

るラングミュアプロセッサ法（LB法）及び有機材料を溶媒に溶解して溶液を作製し、この溶液を基板上に滴下してスピコートするスピコート法等のウェットプロセスが知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、有機EL素子における各有機層（正孔輸送層、発光層及び電子輸送層）に用いられる色素は、可視光域から紫外域に吸収端を持つことから、そのバンドギャップは1.5 eV以上あり、室温において各有機層内部にキャリアはほとんど存在しない。また、色素中を移動するキャリアの移動度は一般的に小さい。これらの理由より、有機層の電氣的抵抗は非常に高い。有機層の高抵抗特性は、素子の電圧降下とジュール熱発生の原因になり、更にこの原因により発光効率及び寿命が低下するという問題を生じる。この問題を解決する方法として、特開平4-290707号公報（図14）に示されるように、正孔輸送層中にアクセプター23を、電子輸送層中にドナー27をドープすることにより、熱平衡状態における正孔輸送層と電子輸送層内のキャリアの濃度を上げることで、有機層の導電率を向上させる方法が提案されている。

【0007】しかしながら、上述した方法では、有機層の導電率は改善できるが、キャリアの閉じ込めが十分には行えない。その結果、発光効率が低下したり、逆バイアスでのリーク電流の増加に伴い整流特性が悪化する等の問題があった。以上のように有機EL素子は、次世代のフルカラーフラットパネルディスプレイ素子としての可能性を強く示唆しているが、実際の素子の作製においては解決しなければならない課題を抱えている。本発明は上記課題を鑑みなされたものであり、有機層を低抵抗化し、かつ、高い発光効率をもつ電気光学的特性に優れた構成の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することをその目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、陽極と陰極により挟持された少なくとも有機発光材料を含有する発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、少なくとも陽極と発光層の間で陽極側から、少なくとも正孔輸送材料とアクセプターを含有する正孔輸送層と、発光層から正孔輸送層への電子の注入を抑制する電子注入抑制層とを有するか、又は発光層と陰極の間で発光層側から、少なくとも電子輸送材料とドナーを含有する電子輸送層と、発光層から電子輸送層への正孔の注入を抑制する正孔注入抑制層とを有すること特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。更に本発明によれば、上記有機エレクトロルミネッセンス素子の製造法であって、陽極、正孔輸送層、電子注入抑制層、発光層、正孔注入抑制層、電子輸送層及び陰極が、真空成膜プロセスにより形成されることを

特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造法が提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について説明する。まず、有機EL素子には、例えば以下のような構成が挙げられる。

（A）陽極／正孔輸送層／発光層／陰極

（B）陽極／発光層／電子輸送層／陰極

（C）陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

上記構成の内、（A）及び（C）の有機EL素子において、正孔輸送層にアクセプターをドープすることにより、熱平衡状態での正孔輸送層のキャリア濃度が上がり、その結果、正孔輸送層の導電率が向上する。このため素子の低抵抗化が図れる。しかし、順バイアス印加時においては、一般にアクセプターの電子親和力の大きさは、正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料のそれより大きいので、電子を発光層中に閉じ込める役目を果たす正孔輸送層と発光層とのエネルギー障壁の大きさが小さくなる。このため、電子を発光層中に効率よく閉じ込めることができず、電子と正孔の再結合確率が低下し、その結果、発光効率が低下することとなる。

【0010】これを解決するため、本発明では、電子注入抑制層を正孔輸送層と発光層の間に設けている。この電子注入抑制層により、正孔輸送層と発光層が直接接触したときよりも、電子を発光層中に閉じ込める役目を果たすエネルギー障壁の大きさを高くすることができる。そのため、電子を発光層中に効果的に閉じ込めることが可能となり、アクセプターを正孔輸送層にドープしているにもかかわらず、高い発光効率を得ることができる。また、逆バイアス印加時においては、アクセプターの電子親和力の大きさは、正孔輸送材料のそれより大きいので、陽極からアクセプターにより容易に電子が注入される。また、アクセプターから発光層へより容易に電子が注入されることによりリーク電流が増加する。これに対して、本発明のように電子注入抑制層を正孔輸送層と発光層の間に設けることで、電子の発光層への注入を抑制することが可能となるので、リーク電流を抑えることが可能となる。

【0011】つまり、低抵抗化と高発光効率を兼ね備え、かつ、整流特性の優れた有機EL素子を実現することができる。電子注入抑制層としては、公知の正孔輸送材料を用いることができる。より好ましくは、より効果的に電子を発光層中で閉じ込めるために、電子注入抑制層を構成する材料の電子親和力 $E_a(\text{EBL})$ 、アクセプターの電子親和力 $E_a(\text{A})$ 及び発光層を構成する材料（有機発光材料）の電子親和力 $E_a(\text{EM})$ が、下記関係式

（1）を満たすことが好ましい。

【0012】

$$|E_a(\text{A})| \geq |E_a(\text{EBL})| \text{ かつ } |E_a(\text{EM})| \geq |E_a(\text{EBL})| \quad (1)$$

【0013】ここで、アクセプターの電子親和力の大きさ ($|E_a(A)|$) が、発光材料の電子親和力の大きさ ($|E_a(EM)|$) より小さい時は ($|E_a(A)| < |E_a(EM)|$)、電子注入抑制層を構成する材料の電子親和力の大きさ ($|E_a(EBL)|$) が、上記の式のうち前者の関係を満たすことが重要となる。一方、アクセプターの電子親和力の大きさ ($|E_a(A)|$) が、発光材料の電子親和力の大きさ ($|E_a(EM)|$) より大きい時は ($|E_a(A)| > |E_a(EM)|$)、電子注入抑制層を構成する材料の電子親和力の大きさ ($|E_a(EBL)|$) が、上記の式のうち後者の関係を満たすことが重要となる。更に、アクセプターの電子親和力の大きさ ($|E_a(A)|$) と発光材料の電子親和力の大きさ ($|E_a(EM)|$) が等しいときは ($|E_a(A)| = |E_a(EM)|$)、電子注入抑制層を構成する材料の電子親和力の大きさ ($|E_a(EBL)|$) が、上記の式の両者の関係を満たすことが重要となる。また、有機EL素子に用いる材料の種類を少なくすれば、材料コストをより削減できるため、電子注入抑制層を構成する材料に正孔輸送層に用いる正孔輸送材料と同一のものをを用いることが好ましい。

【0014】更に、電子注入抑制層の厚さは、30nmより薄いことが好ましい。厚さが30nm以上だと、電子注入抑制層が抵抗として作用し、アクセプターをドープすることによる正孔輸送層側の導電率の向上が顕著に現れなくなるためである。なお、電子注入抑制層の厚さは、5~20nmであることがより好ましい。次に、上記構成の内、(A)及び(B)の有機EL素子において、電子輸送層にドナーをドープすることにより、熱平衡状態での電子輸送層のキャリアー濃度が上がり、その結果、電子輸送層の導電率が向上する。このため素子の低抵抗化が図れる。しかし、順バイアス印加時には、一般にドナーのイオン化ポテンシャルの大きさは、電子輸送層に含まれる電子輸送材料のそれより小さいの

$$|I_p(D)| \leq |I_p(HBL)| \text{ かつ } |I_p(EM)| \leq |I_p(HBL)| \quad (2)$$

【0018】ここで、ドナーのイオン化ポテンシャルの大きさ ($|I_p(D)|$) が、発光材料のイオン化ポテンシャル ($|I_p(EM)|$) より大きい時は ($|I_p(D)| > |I_p(EM)|$)、正孔注入抑制層を構成する材料のイオン化ポテンシャルの大きさ ($|I_p(HBL)|$) が、上記の式のうち前者の関係を満たすことが重要となる。一方、ドナーのイオン化ポテンシャルの大きさ ($|I_p(D)|$) が、発光材料のイオン化ポテンシャルの大きさ ($|I_p(EM)|$) より小さい時は ($|I_p(D)| < |I_p(EM)|$)、正孔注入抑制層を構成する材料のイオン化ポテンシャルの大きさ ($|I_p(HBL)|$) が、上記の式のうち後者の関係を満たすことが重要となる。更に、ドナーのイオン化ポテンシャルの大きさ ($|I_p(D)|$) と発光材料のイオン化ポテンシャルの大きさ ($|I_p(EM)|$) が等しい時は ($|I_p(D)| = |I_p(EM)|$)、正孔注入抑制層を構成する材料のイオン化ポ

で、正孔を発光層中に閉じ込める役目を果たす発光層と電子輸送層とのエネルギー障壁の大きさが小さくなる。このため、正孔を発光層中に効果的に閉じ込めることができず、電子と正孔の再結合確率が低下し、その結果、発光効率が低下することとなる。

【0015】これを解決するため、本発明では、正孔注入抑制層を発光層と電子輸送層の間に設けている。この正孔注入抑制層により、電子輸送層と発光層が直接接触したときよりも、正孔を発光層中に閉じ込める役目を果たすエネルギー障壁の大きさを高くすることができる。そのため、正孔を発光層中に効果的に閉じ込めることが可能となり、ドナーを電子輸送層にドープしているにもかかわらず、高い発光効率を得ることができる。また、逆バイアス印加時には、ドナーのイオン化ポテンシャルの大きさは、電子輸送材料のそれより小さいので、陰極からドナーにより容易に正孔が注入される。また、ドナーから発光層へより容易に正孔が注入されることによりリーク電流が増加する。

【0016】これに対して、本発明のように正孔注入抑制層を発光層と電子輸送層の間に設けることで、正孔の発光層への注入を抑制することが可能となるのでリーク電流を抑えることが可能となる。つまり、低抵抗化と高発光効率を兼ね備え、かつ、整流特性の優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を実現することができる。正孔注入抑制層としては、公知の電子輸送材料が用いることができる。より好ましくは、より効果的に正孔を発光層中で閉じ込めるために、正孔注入抑制層を構成する材料のイオン化ポテンシャル $I_p(HBL)$ 、ドナーのイオン化ポテンシャル $I_p(D)$ 及び発光材料のイオン化ポテンシャル $I_p(EM)$ が、下記関係式(2)を満たすことが好ましい。

【0017】

テンシャルの大きさ ($|I_p(HBL)|$) が、上記の式の両者の関係を満たすことが重要となる。

【0019】また、有機EL素子に用いる材料の種類を少なくすれば、材料コストを削減できるため、正孔注入抑制層を構成する材料に電子輸送層に用いる電子輸送材料と同一のものをを用いることが好ましい。また、正孔注入抑制層の厚さは、30nmより薄いことが好ましい。厚さが30nm以上だと、正孔注入抑制層が抵抗として作用し、ドナーをドープすることによる電子輸送層側の導電率の向上が顕著に現れなくなるためである。なお、正孔注入抑制層の厚さは、5~20nmであることがより好ましい。

【0020】より具体的には、本発明の有機EL素子には、例えば以下のような構成が挙げられる。

(1) 陽極/正孔輸送層/電子注入抑制層/発光層/陰極

(2) 陽極／正孔輸送層／電子注入抑制層／発光層／電子輸送層／陰極

(3) 陽極／発光層／正孔注入抑制層／電子輸送層／陰極

(4) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔注入抑制層／電子輸送層／陰極

(5) 陽極／正孔輸送層／電子注入抑制層／発光層／正孔注入抑制層／電子輸送層／陰極

【0021】以下、図1～12を参照して説明する。なお、上記構成(1)には図1及び図2が、構成(2)には図3及び図4が、構成(3)には図5及び図6が、構成(4)には図7及び図8が、構成(5)には図9～図12がそれぞれ含まれる。

【0022】まず、図1は本発明の第1の実施の形態による有機EL素子を示す断面図である。図1の有機EL素子は、透明基板1の上に形成された陽極2と、少なくとも正孔輸送材料13とアクセプター23を含有する正孔輸送層31と、電子注入抑制層4と、発光層5と、陰極8とを備えている。ここで、正孔輸送層31、電子注入抑制層4及び発光層5は、それぞれ1層であってもよいし、多層であってもよい。透明基板1は、ポリエステル、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート等のプラスチックフィルムやシート、石英板、ガラス板等からなる基板を用いることができる。

【0023】陽極2を構成する材料としては、正孔をより効率よく正孔輸送層へ注入する観点から、仕事関数の大きな材料を選択することが好ましい。具体的には、インジウム錫酸化物(ITO)、 SnO_2 等の金属酸化物、Auのような金属を用いることができる。ここで前者は例えば塗布焼成法により、後者はスパッタリング、真空蒸着法等によって形成することができる。

【0024】正孔輸送層31は、少なくとも正孔輸送材料13とアクセプター23を含有している。この正孔輸送層31は、正孔輸送材料13とアクセプター23のみから構成されてもよいし、他に添加剤を含有してもよい。また、高分子化合物もしくは無機化合物中に、正孔輸送材料13とアクセプター23を分散させた構成を有していてもよい。ここで、正孔輸送材料13としては、公知の材料をいずれも使用することができる。具体的には、p型水素化アモルファスシリコン、p型水素化アモルファス炭化シリコン、p型硫化亜鉛、p型セレン化亜鉛等の無機化合物、もしくは、N、N'-ビス-(3-メチルフェニル)-N、N'-ビス-(フェニル)-ベンジジン、N、N'-ジ(ナフチレン-1-イル)-N、N'-ビジフェニル-ベンジジン等の芳香族アミン系化合物、ヒドラゾン系化合物、キナクリドン系化合物、フタロシアニン系化合物等の低分子材料や、ポリビニルカルバゾールのような正孔輸送高分子、ポリ-p-フェニレンビニレンのような π 共役系高分子、ポリシランのような σ 共役高分子材料の有機化合物を用いること

ができる。

【0025】一方、アクセプター23としては、Au、Pt、W、Ir、 POCl_3 、 AsF_6 、Cl、Br、I等の無機材料、TCNQ(7, 7, 8, 8, -テトラシアノキノジメタン)、TCNQF₄(テトラフルオロテトラシアノキノジメタン)、TCNE(テトラシアノエチレン)、HCNB(ヘキサシアノプタジエン)、DDQ(ジシクロジシアノベンゾキノン)等のシアノ基を有する化合物、TNF(トリニトロフルオレノン)、DNF(ジニトロフルオレノン)等のニトロ基を有する化合物、フルオラニル、クロラニル、ブロマニル等の有機材料が挙げられる。この内、TCNQ、TCNQF₄、TCNE、HCNB、DDQ等のシアノ基を有する化合物がより好ましい。

【0026】なお、正孔輸送材料に対するアクセプターの添加割合($\eta(A)/\eta(HTM)$)は、1～20wt%であることが好ましい。正孔輸送層31は、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法、スパッタ法等のドライプロセスや、スピンコート法、LB法等のウエットプロセスにより形成することができる。

【0027】電子注入抑制層4を構成する材料には、上述した正孔輸送材料13を用いることができる。電子注入抑制層4は、正孔輸送材料13のみから構成されてもよいし、無機材料や、高分子のような有機材料中に正孔輸送材料13が分散した構成を有していてもよい。電子注入抑制層4は、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法、スパッタ法等のドライプロセスや、スピンコート法、LB法等のウエットプロセスにより形成することができる。発光層5は、陽極2から正孔輸送層31、電子注入抑制層4を介して移動した正孔と、陰極8から注入した電子との再結合によって放出されるエネルギーにより発光する。発光層5は、発光材料のみから構成されてもよいし、無機材料や、高分子のような有機材料中に発光材料が分散した構成を有していてもよい。

【0028】発光材料としては、公知の材料をいずれも使用することができる。より具体的には、芳香族ジメチリデン化合物、オキサジアゾール化合物等の蛍光性有機材料、アゾメチン亜鉛錯体、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体等の蛍光性有機金属化合物、ポリ-p-フェニレンビニレンのような高分子等を用いることができる。更に、必要に応じて、クマリン系色素、ピリジン系色素、ローダミン系色素、アクリジン系色素や、フェノキサゾン、DCM(4-(ジシアノメチレン)-2-(メチル)-6-(4-ジメチルアミノステリル)-4-ピラン)、キナクリドン、ルブレン等の蛍光性色素をドーピングしてもよい。発光層5は、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法、スパッタ法等のドライプロセスや、スピンコート法、LB法等のウエットプロセスにより形成することができる。陰極8を構成する材料としては、電子の発光層への注入の観点から、仕事関数の小さ

な材料を選択することが好ましい。具体的には、アルミニウムのような金属、マグネシウム-銀、リチウム-アルミニウム等の合金、マグネシウムと銀、フッ化リチウムとアルミニウム等の複合膜を用いることができる。陰極8は、スパッタリング、真空蒸着法等によって形成することができる。

【0029】次に、図2は本発明の第2の実施の形態による有機EL素子を示す断面図である。図2の有機EL素子は、透明基板1の上に形成された陽極2と、少なくとも正孔輸送材料13を含有する正孔輸送層3と、少なくとも正孔輸送材料13とアクセプター23を含有する正孔輸送層31と、電子注入抑制層4と、発光層5と、陰極8とを備えている。ここで、正孔輸送層3及び31、電子注入抑制層4、発光層5は、それぞれ1層であってもよいし、多層であってもよい。

【0030】第2の実施の形態による透明基板1、陽極2、正孔輸送層31、電子注入抑制層4、発光層5及び陰極8の各層を構成する材料は、第1の実施の形態と同様の材料を使用することができる。正孔輸送層3は、少なくとも正孔輸送材料13を含有している。この正孔輸送層3は、正孔輸送材料13のみから構成されてもよいし、他に添加剤を含有してもよい。また、高分子化合物もしくは無機化合物中に、正孔輸送材料13を分散させた構成を有していてもよい。ここで、正孔輸送層3に含まれる正孔輸送材料13としては、上記第1の実施の形態で述べた、正孔輸送層31に含まれる正孔輸送材料13をいずれも使用することができる。正孔輸送層3は、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法、スパッタ法等のドライプロセスや、スピコート法、LB法等のウェットプロセスにより形成することができる。

【0031】図3は本発明の第3の実施の形態による有機EL素子を示す断面図である。図3の有機EL素子は、透明基板1の上に形成された陽極2と、少なくとも正孔輸送材料13とアクセプター23を含有する正孔輸送層31と、電子注入抑制層4と、発光層5と、少なくとも電子輸送材料17を含有する電子輸送層7と、陰極8とを備えている。ここで、正孔輸送層31、電子注入抑制層4、発光層5、電子輸送層7は、それぞれ1層であってもよいし、多層であってもよい。

【0032】第3の実施の形態による透明基板1、陽極2、正孔輸送層31、電子注入抑制層4、発光層5及び陰極8の各層を構成する材料は、第1の実施の形態と同様の材料を使用することができる。また、電子輸送層7は、少なくとも電子輸送材料17を含有している。この電子輸送層7は、電子輸送材料17のみから構成されてもよいし、他に添加剤を含有してもよい。また、高分子化合物もしくは無機化合物中に、電子輸送材料17を分散させた構成を有していてもよい。

【0033】ここで、電子輸送材料17としては、公知の材料をいずれも使用することができる。具体的には、

n型水素化アモルファスシリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等の無機化合物、もしくは、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体のような金属錯体化合物、トリアゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物、シロール系化合物等の有機化合物を用いることができる。電子輸送層7は、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法、スパッタ法等のドライプロセスや、スピコート法、LB法等のウェットプロセスにより形成することができる。

【0034】図4は本発明の第4の実施の形態による有機EL素子を示す断面図である。図4の有機EL素子は、透明基板1の上に形成された陽極2と、少なくとも正孔輸送材料13を含有する正孔輸送層3と、少なくとも正孔輸送材料13とアクセプター23を含有する正孔輸送層31と、電子注入抑制層4と、発光層5と、少なくとも電子輸送材料17を含有する電子輸送層7と、陰極8とを備えている。ここで、正孔輸送層3及び31、電子注入抑制層4、発光層5及び電子輸送層7は、それぞれ1層であってもよいし、多層であってもよい。第4の実施の形態による透明基板1、陽極2、正孔輸送層3及び31、電子注入抑制層4、発光層5、電子輸送層7、陰極8の各層を構成する材料は、第1～3の実施の形態と同様の材料を使用することができる。

【0035】図5は本発明の第5の実施の形態による有機EL素子を示す断面図である。図5の有機EL素子は、透明基板1の上に形成された陽極2と、発光層51と、正孔注入抑制層6と、少なくとも電子輸送材料17とドナー27を含有する電子輸送層71と、陰極8とを備えている。ここで、発光層51、正孔注入抑制層6、電子輸送層71は、それぞれ1層であってもよいし、多層であってもよい。また、第5の実施の形態による透明基板1、陽極2及び陰極8の各層を構成する材料は、第1の実施の形態と同様の材料を使用することができる。

【0036】ここで、発光層51は、陽極2から注入した正孔と、陰極8から電子輸送層71、正孔注入抑制層6を介して移動した電子との再結合によって放出されるエネルギーにより発光する。発光層51は、発光材料のみから構成されてもよいし、無機材料もしくは、高分子のような有機材料中に発光材料が分散させた構成を有していてもよい。発光材料としては、公知の材料をいずれも使用することができる。より具体的には、ジフェニルエチレン誘導体、ビニルアントラセン誘導体、トリフェニルアミン誘導体等を用いることができる。更に、必要に応じて、クマリン系色素、ピリジン系色素、ローダミン系色素、アクリジン系色素や、フェンキザゾン、DCM、キナクリドン、ルブレン等の蛍光性色素をドーピングしてもよい。発光層51は、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法、スパッタ法等のドライプロセスや、スピコート法、LB法等のウェットプロセスにより形成することができる。

【0037】また、正孔注入抑制層6は、上記第3の実施の形態で示した電子輸送材料17を用いることができる。また、正孔注入抑制層6は、電子輸送材料17のみから構成されてもよいし、無機材料もしくは高分子のような有機材料中に電子輸送材料17を分散させた構成を有していてもよい。正孔注入抑制層6は、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法、スパッタ法等のドライプロセスや、スピンコート法、LB法等のウェットプロセスにより形成することができる。また、電子輸送層71は、少なくとも電子輸送材料17とドナー27を含有している。この電子輸送層71は、電子輸送材料17とドナーのみから構成されてもよいし、他に添加剤を含有してもよい。また、高分子化合物もしくは無機化合物中に、電子輸送材料17とドナーを分散させた構成を有していてもよい。ここで、電子輸送材料17としては、上記第3の実施の形態で示したものをいずれも使用することができる。

【0038】一方、ドナー27としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、Al、Ag、Cu、In等の無機材料、アニリン類、フェニレンジアミン類、ベンジジン類(N, N, N', N'-テトラフェニルベンジジン、N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ビス(フェニル)-ベンジジン、N, N'-ジ(ナフタレン-1-イル)-N, N'-ジフェニルベンジジン等)、トリフェニルアミン類(トリフェニルアミン、4, 4', 4''-トリス(N, N'-ジフェニル-アミノ)-トリフェニルアミン、4, 4', 4''-トリス(N-3-メチルフェニル-N-フェニル-アミノ)-トリフェニルアミン、4, 4', 4''-トリス(N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ)-トリフェニルアミン等)、トリフェニルジアミン類(N, N'-ジ(4-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン)等の芳香族3級アミンを骨格にもつ化合物、ピレン、ペリレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン等の縮合多環化合物(ただし、縮合多環化合物は置換基を有してもよい)、TTF(テトラチアフルバレン)類等の有機材料がある。この内、芳香族3級アミンを骨格にもつ化合物、縮合多環化合物がより好ましい。なお、電子輸送材料に対するドナーの添加割合($\eta(D)/\eta(ETM)$)は、1~20wt%であることが好ましい。電子輸送層71は、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法、スパッタ法等のドライプロセスやスピンコート法、LB法等のウェットプロセスにより形成することができる。

【0039】図6は本発明の第6の実施の形態による有機EL素子を示す断面図である。図6の有機EL素子は、透明基板1の上に形成された陽極2と、発光層51と、正孔注入抑制層6と、少なくとも電子輸送材料17とドナー27を含有する電子輸送層71と、少なくとも電子輸送材料17を含有する電子輸送層7と、陰極8と

を備えている。ここで、発光層51、正孔注入抑制層6、電子輸送層7及び71は、それぞれ1層であってもよいし、多層であってもよい。また、第6の実施の形態による各層を構成する材料は、第1、第3、第5の実施の形態と同様の材料を使用することができる。

【0040】図7は本発明の第7の実施の形態による有機EL素子を示す断面図である。図7の有機EL素子は、透明基板1の上に形成された陽極2と、少なくとも正孔輸送材料13を含有する正孔輸送層3と、発光層51と、正孔注入抑制層6と、少なくとも電子輸送材料17とドナー27を含有する電子輸送層71と、陰極8とを備えている。ここで、正孔輸送層3、発光層51、正孔注入抑制層6、電子輸送層71は、それぞれ1層であってもよいし、多層であってもよい。第7の実施の形態による各層を構成する材料は、第1、第2、第5の実施の形態と同様の材料を使用することができる。

【0041】図8は本発明の第8の実施の形態による有機EL素子を示す断面図である。図8の有機EL素子は、透明基板1の上に形成された陽極2と、少なくとも正孔輸送材料13を含有する正孔輸送層3と、発光層51と、正孔注入抑制層6と、少なくとも電子輸送材料17とドナー27を含有する電子輸送層71と、少なくとも電子輸送材料17を含有する電子輸送層7と、陰極8とを備えている。ここで、正孔輸送層3、発光層51、正孔注入抑制層6、電子輸送層71、電子輸送層7は、それぞれ1層であってもよいし、多層であってもよい。第8の実施の形態による各層を構成する材料は、第1、第2、第3、第5の実施の形態と同様の材料を使用することができる。

【0042】図9は本発明の第9の実施の形態による有機EL素子を示す断面図である。図9の有機EL素子は、透明基板1の上に形成された陽極2と、少なくとも正孔輸送材料13とアクセプター23を含有する正孔輸送層31と、電子注入抑制層4と、発光層52と、正孔注入抑制層6と、少なくとも電子輸送材料17とドナー27を含有する電子輸送層71と、陰極8とを備えている。ここで、正孔輸送層3'、電子注入抑制層4、発光層52、正孔注入抑制層6、電子輸送層71は、それぞれ1層であってもよいし、多層であってもよい。第9の実施の形態による正孔輸送層31、電子注入抑制層4、正孔注入抑制層6、電子輸送層71の各層を構成する材料は、第1、第5の実施の形態と同様の材料を使用することができる。

【0043】ここで、発光層52は、陽極2から正孔輸送層31及び電子注入抑制層4を介して移動した正孔と、陰極8から電子輸送層71及び正孔注入抑制層6を介して移動した電子との再結合によって放出されるエネルギーにより発光するものである。また、発光層52は、発光材料のみから構成されてもよいし、無機材料もしくは高分子のような有機材料中に、発光材料を分散さ

れた構成を有していてもよい。発光材料としては、第1及び第5の実施の形態と同様の発光材料を用いることができる。また、必要に応じて、第1及び第5の実施の形態と同様の蛍光性色素をドーブしてもよい。発光層52は、真空蒸着法、CVD法、プラズマCVD法、スパッタ法等のドライプロセスや、スピコート法、LB法等のウェットプロセスにより形成することができる。

【0044】図10は本発明の第10の実施の形態による有機EL素子を示す断面図である。図10の有機EL素子は、透明基板1の上に形成された陽極2と、少なくとも正孔輸送材料13を含有する正孔輸送層3と、少なくとも正孔輸送材料13とアクセプター23を含有する正孔輸送層31と、電子注入抑制層4と、発光層52と、正孔注入抑制層6と、少なくとも電子輸送材料17とドナー27を含有する電子輸送層71と、陰極8とを備えている。ここで、正孔輸送層3、正孔輸送層31、電子注入抑制層4、発光層52、正孔注入抑制層6、電子輸送層71は、それぞれ1層であってもよいし、多層であってもよい。図10の実施の形態による各層を構成する材料は第1、第2、第5、第9の実施の形態と同様の材料を使用することができる。

【0045】図11は本発明の第11の実施の形態による有機EL素子を示す断面図である。図11の有機EL素子は、透明基板1の上に形成された陽極2と、少なくとも正孔輸送材料13とアクセプター23を含有する正孔輸送層31と、電子注入抑制層4と、発光層52と、正孔注入抑制層6と、少なくとも電子輸送材料17とドナー27を含有する電子輸送層71と、少なくとも電子輸送材料17を含有する電子輸送層7と、陰極8とを備えている。ここで、正孔輸送層31、電子注入抑制層4、発光層52、正孔注入抑制層6、電子輸送層71、電子輸送層7は、それぞれ1層であってもよいし、多層であってもよい。第11の実施の形態による各層を構成する材料は、第1、第3、第5、第9の実施の形態と同様の材料を使用することができる。

【0046】図12は本発明の第12の実施の形態による有機EL素子を示す断面図である。図12の有機EL素子は、透明電極1の上に形成された陽極2と、少なくとも正孔輸送材料13を含有する正孔輸送層3と、少なくとも正孔輸送材料13とアクセプター23を含有する正孔輸送層31と、電子注入抑制層4と、発光層52と、正孔注入抑制層6と、少なくとも電子輸送材料17とドナー27を含有する電子輸送層71と、少なくとも電子輸送材料17を含有する電子輸送層7と、陰極8とを備えている。ここで、正孔輸送層3、正孔輸送層31、電子注入抑制層4、発光層52、正孔注入抑制層6、電子輸送層71、電子輸送層7は、それぞれ1層であってもよいし、多層であってもよい。第12の実施の形態による各層を構成する材料は、第1、第2、第3、第5、第9の実施の形態と同様の材料を使用することが

できる。

【0047】なお、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層が陽極と陰極により挟持されている3層構造を有する有機EL素子においては、正孔輸送層の正孔輸送能力、もしくは、電子輸送層の電子輸送能力の低いほうの層が、素子としての抵抗を支配してしまう。このため、正孔輸送層の正孔輸送能力の低い場合は、正孔輸送層にアクセプターを、電子輸送層の電子輸送能力が低い場合は、電子輸送層にドナーをドーブすることで素子としての抵抗を低減することができる。特に、正孔輸送層と電子輸送層の両方の層にそれぞれアクセプターとドナーをドーブしたほうがよい。この場合、正孔輸送層にアクセプターを、電子輸送層にドナーをドーブした素子の両方の効果を得ることができる。

【0048】

【実施例】更に、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

(1) 正孔輸送層にアクセプターをドーブした場合

(1-1) 2層構造(正孔輸送層+発光層)を持つ有機EL素子の作製

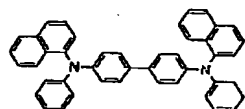
【0049】比較例1

面抵抗 $10\Omega/\square$ の50mm角のインジウムスズ酸化物(ITO)が表面に形成された透明基板を使用し、ITOを2mm幅のストライプにパターニングし、これを水洗後、純水超音波洗浄10分、アセトン超音波洗浄10分、イソプロピルアルコール蒸気洗浄5分を行い、100℃にて1時間乾燥させた。次にこの基板を抵抗加熱蒸着装置内の基板ホルダーに固定し、 $1\times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下の真空まで減圧した。なお、ITOは陽極として使用される。その後、正孔輸送層として、下記構造式(1)で示されるN,N'-ジ(ナフチレン-1-イル)-N,N'-ビジフェニルベンジジン(以下、NPDと略す)を蒸着速度 0.4nm/sec で膜厚が100nmになるように基板上に積層した。

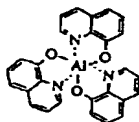
【0050】次に、発光層として、下記構造式(2)で示されるトリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム(以下、Alq3と略す)を蒸着速度 0.2nm/sec で膜厚が50nmになるように正孔輸送層上に積層した。最後に、LiF-Alからなる陰極を、LiFを蒸着速度 0.02nm/sec で膜厚が1nmになるように発光層上に、Alを蒸着速度が 0.6nm/sec で膜厚が100nmになるようにLiF上に積層することにより形成した。これにより、陽極、正孔輸送層、発光層及び陰極からなる有機EL素子が得られた。

【0051】

【化1】



構造式〔1〕



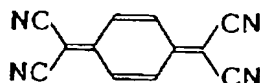
構造式〔2〕

【0052】比較例2

正孔輸送層として、NPDと下記構造式(3)で示される7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(以下、TCNQと略す)をそれぞれ蒸着速度0.4nm/sec、0.004nm/secで膜厚が100nmになるように積層したこと以外は、比較例1と同様にして有機EL素子を得た。

【0053】

【化2】



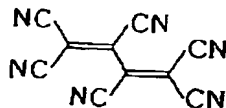
構造式〔3〕

【0054】比較例3

正孔輸送層として、NPDと下記構造式(4)で示されるヘキサシアノブタジエン(以下、HCNBと略す)をそれぞれ蒸着速度0.4nm/sec、0.004nm/secで膜厚が100nmになるように積層したこと以外は、比較例1と同様にして有機EL素子を得た。

【0055】

【化3】



構造式〔4〕

【0056】実施例1及び2

正孔輸送層と発光層の間に、電子注入抑制層として、NPDを蒸着速度0.4nm/secで膜厚が10nmになるように積層したこと以外は、それぞれ比較例2(実施例1)及び3(実施例2)と同様にして有機EL素子を得た。

(1-2) 3層構造(正孔輸送層+発光層+電子輸送層)を持つ有機EL素子の作製

【0057】比較例4

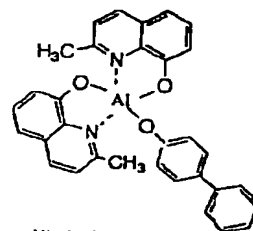
面抵抗10Ω/□の50mm角のインジウムスズ酸化物(ITO)が表面に形成された透明基板を使用し、ITOを2mm幅のストライプにパターニングし、これを水洗後、純水超音波洗浄10分、アセトン超音波洗浄10分、イソプロピルアルコール蒸気洗浄5分を行い、100℃にて1時間乾燥させた。次にこの基板を抵抗加熱蒸着装置内の基板ホルダーに固定し、1×10⁻⁴Pa以下の真空まで減圧した。なお、ITOは陽極として使用

される。その後、正孔輸送層として、NPDを蒸着速度0.4nm/secで膜厚が100nmになるように基板上に積層した。

【0058】次に、発光層として、下記構造式(5)で示されるビス(2-メチル-8-キノリノラート)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム(以下、BALqと略す。)を蒸着速度0.2nm/secで膜厚が20nmになるように正孔輸送層上に積層した。次に、電子輸送層として、Alq₃を蒸着速度0.2nm/secで膜厚が30nmになるように発光層上に積層した。最後に、LiF-Alからなる陰極を、LiFを蒸着速度0.02nm/secで膜厚が1nmになるように発光層上に、Alを蒸着速度が0.6nm/secで膜厚が100nmになるようにLiF上に積層することにより形成した。これにより、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層及び陰極からなる有機EL素子を得られた。

【0059】

【化4】



構造式〔5〕

【0060】比較例5

正孔輸送層として、NPDとTCNQをそれぞれ蒸着速度0.4nm/sec、0.004nm/secで膜厚が100nmになるように積層したこと以外は、比較例4と同様にして有機EL素子を得た。

【0061】実施例3

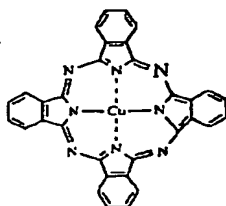
正孔輸送層と発光層の間に、電子注入抑制層として、NPDを蒸着速度0.4nm/secで膜厚が10nmになるように積層したこと以外は、比較例5と同様。

【0062】実施例4

正孔輸送層と発光層の間に、電子注入抑制層として、下記構造式(6)で示される銅フタロシアニン(以下、CuPcと略す。)を蒸着速度0.4nm/secで膜厚が10nmになるように積層したこと以外は、比較例5と同様にして有機EL素子を得た。

【0063】

【化5】



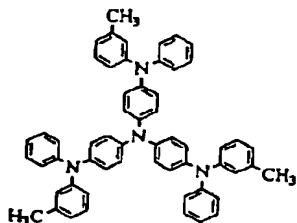
構造式〔6〕

【0064】実施例5

正孔輸送層と発光層の間に、電子注入抑制層として、下記構造式〔7〕で示される4, 4'-トリス(N-3-メチルフェニル-N-フェニル-アミノ)-トリフェニルアミン(以下、MTDATAと略す。)を蒸着速度0.4 nm/secで膜厚が10 nmになるように積層したこと以外は、比較例5と同様にして有機EL素子を得た。

【0065】

【化6】



構造式〔7〕

【0066】実施例6

電子注入抑制層の膜厚が5 nmになるように積層したこと以外は、実施例3と同様にして有機EL素子を得た。

【0067】実施例7

電子注入抑制層の膜厚が20 nmになるように積層したこと以外は、実施例3と同様にして有機EL素子を得た。

【0068】実施例8

電子注入抑制層の膜厚が30 nmになるように積層したこと以外は、実施例3と同様にして有機EL素子を得た。

【0069】実施例9

正孔輸送層として、NPDとTCNQをそれぞれ蒸着速度0.4 nm/sec、0.02 nm/secで膜厚が100 nmになるように積層したこと以外は、実施例3と同様にして有機EL素子を得た。

【0070】実施例10

正孔輸送層として、NPDとTCNQをそれぞれ蒸着速度0.4 nm/sec、0.04 nm/secで膜厚が100 nmになるように積層したこと以外は、実施例3と同様にして有機EL素子を得た。

【0071】実施例11

正孔輸送層として、NPDとTCNQをそれぞれ蒸着速度0.4 nm/sec、0.08 nm/secで膜厚が100 nmになるように積層したこと以外は、実施例3と同様にして有機EL素子を得た。

【0072】実施例12

第2の正孔輸送層としてCuPcを蒸着速度0.2 nm/secで膜厚が15 nmになるようにITOとNPDの間に積層したこと以外は、実施例3と同様にして有機EL素子を得た。以下、表1に(1-1)、(1-2)で得られた素子の構成をまとめて示す。

【0073】

【表1】

	素子構成						電子注入 抑制層の 厚さ
	正孔 輸送 層	正孔 輸送 層	アジ テ	電子 注入 抑制層	発光 層	電子 輸送 層	
比較例1	—	NPD	—	—	Alq ₃	—	—
比較例2	—	NPD	TCNQ	—	Alq ₃	—	1
比較例3	—	NPD	HOMB	—	Alq ₃	—	1
実施例1	—	NPD	TCNQ	NPD	Alq ₃	—	10nm
実施例2	—	NPD	HOMB	NPD	Alq ₃	—	10nm
比較例4	—	NPD	—	—	BAlq	Alq ₃	—
比較例5	—	NPD	TCNQ	—	BAlq	Alq ₃	1
実施例3	—	NPD	TCNQ	NPD	BAlq	Alq ₃	10nm
実施例4	—	NPD	TCNQ	CuPc	BAlq	Alq ₃	10nm
実施例5	—	NPD	TCNQ	MDATA	BAlq	Alq ₃	10nm
実施例6	—	NPD	TCNQ	NPD	BAlq	Alq ₃	5nm
実施例7	—	NPD	TCNQ	NPD	BAlq	Alq ₃	20nm
実施例8	—	NPD	TCNQ	NPD	BAlq	Alq ₃	30nm
実施例9	—	NPD	TCNQ	NPD	BAlq	Alq ₃	5
実施例10	—	NPD	TCNQ	NPD	BAlq	Alq ₃	10
実施例11	—	NPD	TCNQ	NPD	BAlq	Alq ₃	20
実施例12	CuPc	NPD	TCNQ	NPD	BAlq	Alq ₃	1

(*) $\eta_{\text{ex}} / \eta_{\text{int}}$

【0074】(1-3) 素子特性の測定

以上のようにして得られた素子に直流電圧を印加して、そのときの電流密度と輝度を同時に測定した。また、測定結果から発光効率を計算した。更に、イオン化ポテンシャル(I_p) (測定機器: AC-1 理研計器株式会社製)と、バンドギャップ(E_g) (測定機器: U-34

10形自立分光光度計日立株式会社製)を求め、そこから電子親和力(E_a)を計算した。得られた電子親和力から電子を発光層に閉じ込める役目を果たすエネルギー障壁の高さも計算した。その結果を表2に示す。

【0075】

【表2】

	電流密度100mA/cm ² での特性				電子親和力 (eV)				エネルギー障壁の高さ (eV) (*)
	電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	効率 (cd/A)	発光色	正孔輸送材料	アクセプター	電子注入抑制層	発光材料	
比較例1	8.3	2800	2.8	緑色	2.38	—	—	3.10	0.72
比較例2	5.2	1500	1.5	緑色	2.38	3.21	—	3.10	-0.11
比較例3	6.0	1300	1.3	緑色	2.38	3.11	—	3.10	-0.01
実施例1	6.0	2600	2.6	緑色	2.38	3.21	2.38	3.10	0.72
実施例2	6.2	2500	2.5	緑色	2.38	3.11	2.38	3.10	0.72
比較例4	13.4	780	0.78	青色	2.38	—	—	3.03	0.65
比較例5	9.8	360	0.36	青色	2.38	3.21	—	3.03	-0.18
実施例3	10.6	700	0.70	青色	2.38	3.21	2.38	3.03	0.65
実施例4	10.4	200	0.20	青色	2.38	3.21	3.55	3.03	-0.52
実施例5	10.8	740	0.74	青色	2.38	3.21	2.11	3.03	0.92
実施例6	10.2	680	0.68	青色	2.38	3.21	2.38	3.03	0.65
実施例7	13.0	730	0.73	青色	2.38	3.21	2.38	3.03	0.65
実施例8	14.6	760	0.76	青色	2.38	3.21	2.38	3.03	0.65
実施例9	9.6	680	0.68	青色	2.38	3.21	2.38	3.03	0.65
実施例10	9.5	690	0.69	青色	2.38	3.21	2.38	3.03	0.65
実施例11	9.3	680	0.68	青色	2.38	3.21	2.38	3.03	0.65
実施例12	9.4	710	0.71	青色	2.38	3.21	2.38	3.03	0.65

(*) 電子を発光層に閉じ込める役目を果たすエネルギー障壁の高さ

【0076】表2の結果を説明する。2層構造を持つ有機EL素子において、比較例1と比較例2及び3とを比較すれば、正孔輸送層にアクセプターをドーピングすることで一定電流値における印加電圧は低下するが、発光効率も低下してしまう問題が明確に示されている。次に、実施例1と比較例2、実施例2と比較例3を比較すれば、電子注入抑制層を正孔輸送層と発光層との間に設けることで、一定電流値における印加電圧を低く抑えたまま発光効率の低下を抑制することができることが分かる。

【0077】また、3層構造を持つ有機EL素子において、比較例と比較例5を比較すれば、正孔輸送層にアクセプターをドーピングすることで一定電流値における印加電圧は低下するが、発光効率も低下してしまう問題が明確に示されている。次に、実施例3、実施例9～11及び実施例12と比較例5とを比較すれば、電子注入抑制層を正孔輸送層と発光層との間に設けることで、一定電流値における印加電圧を低く抑えたまま発光効率の低下を抑制することができることが分かる。また、実施例3～5より、電子注入抑制層と発光層とのエネルギー障壁の高さが高いほど、電子の閉じ込めを効果的に行えるので、発光効率がよくなることが分かる。

【0078】また、実施例4と他の実施例を比較することにより、 $|E_a(A)| \geq |E_a(EBL)|$ かつ $|E_a(EM)| \geq |E_a(EBL)|$ の条件を満たす場合の方が、より発光効率が改善されることが分かる。次に、実施例6～8と実施例3を比較することにより、電子注入抑制層の膜厚が薄い方が、一定電流値における印加電圧を増加させず、アクセプターをドーピングした効果をより得られることが分かる。

(2) 電子輸送層にドナーをドーピングした場合

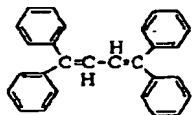
(2-1) 2層構造（発光層+電子輸送層）を持つ有機EL素子の作製

【0079】比較例6

面抵抗10Ω/□の50mm角のインジウムスズ酸化物(ITO)が表面に形成された透明基板を使用し、ITOを2mm幅のストライプにパターニングし、これを水洗後、純水超音波洗浄10分、アセトン超音波洗浄10分、イソプロピルアルコール蒸気洗浄5分を行い、100℃にて1時間乾燥を行った。次にこの基板を抵抗加熱蒸着装置内の基板ホルダーに固定し、 1×10^{-4} Pa以下の真空まで減圧した。なお、ITOは陽極として使用される。その後、発光層として、下記構造式(8)で

示される1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン（以下、TPBと略す）を蒸着速度0.2 nm/secで膜厚が50 nmになるように基板上に積層した。

【0080】次に、電子輸送層として、下記構造式（9）で示される2-（4-*t*-ブチルフェニル）-5-（4-ピフェニリル）-1, 3, 4-オキサゾール（以下、*t*Bu-PBDと略す）を蒸着速度0.2 nm/secで膜厚が50 nmになるように発光層上に積層



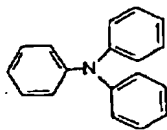
構造式〔8〕

【0082】比較例7

電子輸送層として、*t*Bu-PBDと下記構造式（10）で示されるトリフェニルアミン（以下、TPAと略す）をそれぞれ蒸着速度0.4 nm/sec、0.004 nm/secで膜厚が50 nmになるように積層したこと以外は、比較例6と同様にして有機EL素子を得た。

【0083】

〔化8〕



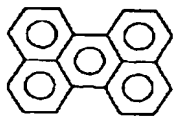
構造式〔10〕

【0084】比較例8

電子輸送層として、*t*Bu-PBDと下記構造式（11）で示されるペリレンをそれぞれ蒸着速度0.4 nm/sec、0.004 nm/secで膜厚が50 nmになるように積層したこと以外は、比較例と同様にして有機EL素子を得た。

【0085】

〔化9〕



構造式〔11〕

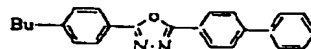
【0086】実施例13及び14

発光層と電子輸送層の間に、正孔注入抑制層として、*t*Bu-PBDを蒸着速度0.2 nm/secで膜厚が10 nmになるように積層したこと以外は、比較例7（実施例13）及び8（実施例14）と同様にして有機EL素子を得た。

した。最後に、LiF-Alからなる陰極を、LiFを蒸着速度0.02 nm/secで膜厚が1 nmになるように発光層上に、Alを蒸着速度が0.6 nm/secで膜厚が100 nmになるようにLiF上に積層することにより形成した。これにより、陽極、発光層、電子輸送層及び陰極からなる有機EL素子を得られた。

【0081】

〔化7〕



構造式〔9〕

（2-2）3層構造（正孔輸送層+発光層+電子輸送層）を持つ有機EL素子の作製

【0087】比較例9

面抵抗10 Ω/□の50 mm角のインジウムスズ酸化物（ITO）が表面に形成された透明基板を使用し、ITOを2 mm幅のストライプにパターニングし、これを水洗後、純水超音波洗浄10分、アセトン超音波洗浄10分、イソプロピルアルコール蒸気洗浄5分を行い、100℃にて1時間乾燥させた。次にこの基板を抵抗加熱蒸着装置内の基板ホルダーに固定し、1×10⁻⁴ Pa以下の真空まで減圧した。なお、ITOは陽極として使用される。その後、正孔輸送層として、NPDを蒸着速度0.4 nm/secで膜厚が50 nmになるように基板上に積層した。次に、発光層として、BAIqを蒸着速度0.2 nm/secで膜厚が20 nmになるように正孔輸送層上に積層した。

【0088】次に、電子輸送層として、Alq₃を蒸着速度0.2 nm/secで膜厚が30 nmになるように発光層上に積層した。最後に、LiF-Alからなる陰極を、LiFを蒸着速度0.02 nm/secで膜厚が1 nmになるように発光層上に、Alを蒸着速度が0.6 nm/secで膜厚が100 nmになるようにLiF上に積層することにより形成した。これにより、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層及び陰極からなる有機EL素子を得られた。

【0089】比較例10

電子輸送層として、Alq₃とTPAをそれぞれ蒸着速度0.4 nm/sec、0.004 nm/secで膜厚が30 nmになるように積層したこと以外は、比較例9と同様にして有機EL素子を得た。

【0090】比較例11

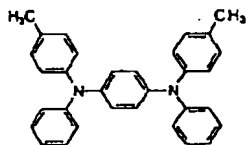
電子輸送層として、Alq₃とペリレンをそれぞれ蒸着速度0.4 nm/sec、0.004 nm/secで膜厚が30 nmになるように積層したこと以外は、比較例9と同様にして有機EL素子を得た。

【0091】比較例12

電子輸送層として、Alq₃と下記構造式(12)で示されるN, N'-ジ(4-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン(以下、MPPDと略す。)をそれぞれ蒸着速度0.4 nm/sec、0.004 nm/secで膜厚が30 nmになるように積層したこと以外は、比較例9と同様にして有機EL素子を得た。

【0092】

【化10】



構造式〔12〕

【0093】実施例15~17

発光層と電子輸送層の間に、正孔注入抑制層として、Alq₃を蒸着速度0.2 nm/secで膜厚が10 nmになるように積層したこと以外は、比較例10~12と同様にして有機EL素子を得た。

【0094】実施例18

発光層と電子輸送層の間に、正孔注入抑制層として、tBu-PBDを蒸着速度0.2 nm/secで膜厚が10 nmになるように積層したこと以外は、比較例10と同様にして有機EL素子を得た。

【0095】実施例19

正孔注入抑制層の膜厚が5 nmになるように積層したこ

と以外は、実施例15と同様にして有機EL素子を得た。

【0096】実施例20

正孔注入抑制層の膜厚が20 nmになるように積層したこと以外は、実施例15と同様にして有機EL素子を得た。

【0097】実施例21

正孔注入抑制層の膜厚が30 nmになるように積層したこと以外は、実施例15と同様にして有機EL素子を得た。

【0098】実施例22

電子輸送層として、Alq₃とTPAをそれぞれ蒸着速度0.4 nm/sec、0.02 nm/secで膜厚が30 nmになるように積層したこと以外は、実施例15と同様にして有機EL素子を得た。

【0099】実施例23

電子輸送層として、Alq₃とTPAをそれぞれ蒸着速度0.4 nm/sec、0.04 nm/secで膜厚が30 nmになるように積層したこと以外は、実施例15と同様にして有機EL素子を得た。

【0100】実施例24

電子輸送層として、Alq₃とTPAをそれぞれ蒸着速度0.4 nm/sec、0.08 nm/secで膜厚が30 nmになるように積層したこと以外は、実施例15と同様にして有機EL素子を得た。以下、表3に(2-1)、(2-2)で得られた素子の構成を示す。

【0101】

【表3】

	素子構成					ド- 濃度 (wt%) (*)	正孔注入 抑制層の 厚さ
	正孔 輸送 層	発光 層	正孔注入 抑制層	ド- 電子輸送 層			
比較例6	—	TPB	—	—	tBu-PBD	—	—
比較例7	—	TPB	—	TPA	tBu-PBD	1	—
比較例8	—	TPB	—	ペリリン	tBu-PBD	1	—
実施例13	—	TPB	tBu-PBD	TPA	tBu-PBD	1	10nm
実施例14	—	TPB	tBu-PBD	ペリリン	tBu-PBD	1	10nm
比較例9	NPD	BAIq	—	—	Alq ₃	—	—
比較例10	NPD	BAIq	—	TPA	Alq ₃	1	—
比較例11	NPD	BAIq	—	ペリリン	Alq ₃	1	—
比較例12	NPD	BAIq	—	MPPD	Alq ₃	1	—
実施例15	NPD	BAIq	Alq ₃	TPA	Alq ₃	1	10nm
実施例16	NPD	BAIq	Alq ₃	ペリリン	Alq ₃	1	10nm
実施例17	NPD	BAIq	Alq ₃	MPPD	Alq ₃	1	10nm
実施例18	NPD	BAIq	tBu-PBD	TPA	Alq ₃	1	10nm
実施例19	NPD	BAIq	Alq ₃	TPA	Alq ₃	1	5nm
実施例20	NPD	BAIq	Alq ₃	TPA	Alq ₃	1	20nm
実施例21	NPD	BAIq	Alq ₃	TPA	Alq ₃	1	30nm
実施例22	NPD	BAIq	Alq ₃	TPA	Alq ₃	5	10nm
実施例23	NPD	BAIq	Alq ₃	TPA	Alq ₃	10	10nm
実施例24	NPD	BAIq	Alq ₃	TPA	Alq ₃	20	10nm

(*) $\eta_{\text{ED}} / \eta_{\text{ETD}}$

【0102】(2-3)素子特性の測定

以上のようにして得られた素子を、(1-3)の条件と同様にして各特性を測定した。その結果を表4に示す。

【0103】

【表4】

	電流密度100mA/cm ² での特性				イオン化ポテンシャル (eV)				エネルギー障壁の高さ (eV) (*)
	電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	効率 (cd/A)	発光色	発光材料	正孔注入抑制層	電子輸送材料		
比較例6	14.0	410	0.41	青色	5.69	—	—	5.89	0.20
比較例7	9.2	100	0.10	青色	5.69	—	5.52	5.89	-0.17
比較例8	10.1	91	0.09	青色	5.69	—	5.35	5.89	-0.34
実施例13	10.4	360	0.36	青色	5.69	5.89	5.52	5.89	0.20
実施例14	11.0	300	0.30	青色	5.69	5.89	5.35	5.89	0.20
比較例9	13.0	1000	1.0	青色	5.64	—	—	5.70	0.06
比較例10	6.4	420	0.42	青色	5.64	—	5.52	5.70	-0.12
比較例11	7.3	210	0.21	青色	5.64	—	5.35	5.70	-0.29
比較例12	6.5	440	0.44	青色	5.64	—	5.41	5.70	-0.23
実施例15	6.7	870	0.87	青色	5.64	5.70	5.52	5.70	0.06
実施例16	7.9	610	0.61	青色	5.64	5.70	5.35	5.70	0.06
実施例17	7.0	920	0.92	青色	5.64	5.70	5.41	5.70	0.06
実施例18	7.0	960	0.96	青色	5.64	5.89	5.52	5.70	0.25
実施例19	6.2	860	0.86	青色	5.64	5.70	5.52	5.70	0.06
実施例20	10.9	900	0.90	青色	5.64	5.70	5.52	5.70	0.06
実施例21	12.8	940	0.94	青色	5.64	5.70	5.52	5.70	0.06
実施例22	6.5	840	0.84	青色	5.64	5.70	5.52	5.70	0.06
実施例23	6.3	820	0.82	青色	5.64	5.70	5.52	5.70	0.06
実施例24	6.0	830	0.83	青色	5.64	5.70	5.52	5.70	0.06

(*) 正孔を発光層に閉じ込める役目を果たすエネルギー障壁の高さ

【0104】表4の結果を説明する。2層構造を持つ有機EL素子において、比較例6と比較例7及び8とを比較すれば、電子輸送層にドナーをドーピングすることで一定電流値における印加電圧は低下するが、発光効率も低下してしまう問題が明確に示されている。次に、実施例13と比較例7、実施例14と比較例8を比較すれば、正孔注入抑制層を発光層と電子輸送層との間に設けることで、一定電流値における印加電圧を低く抑えたまま発光効率の低下を抑制することができることが分かる。また、3層構造を持つ有機EL素子において、比較例9と比較例10～12とを比較することで、電子輸送層にドナーをドーピングすることで一定電流値における印加電圧は低下するが、発光効率も低下してしまう問題が明確に示されている。

【0105】次に、実施例15と比較例10、実施例16と比較例11、実施例17と比較例12、実施例22～24を比較すれば、正孔注入抑制層を発光層と電子輸送層との間に設けることで、一定電流値における印加電圧を低く抑えたまま発光効率の低下を抑制することがで

きる事が分かる。また、実施例15と実施例18より、正孔注入抑制層と発光層とのエネルギー障壁の高さが高いほど、正孔の閉じ込めを効果的に行えるので、発光効率がよくなる事が分かる。

【0106】次に、実施例19～21と実施例15を比較することにより、正孔注入抑制層の膜厚が薄い方が、一定電流値における印加電圧を増加させず、ドナーをドーピングした効果をより得られることが分かる。

(3) 正孔輸送層にアクセプターを、電子輸送層にドナーをドーピングした場合

(3-1) 3層構造(正孔輸送層+発光層+電子輸送層)を持つ有機EL素子の作製

【0107】比較例13

面抵抗10Ω/□の50mm角のインジウムスズ酸化物(ITO)が表面に形成された透明基板を使用し、ITOを2mm幅のストライプにパターンニングし、これを水洗後、純水超音波洗浄10分、アセトン超音波洗浄10分、イソプロピルアルコール蒸気洗浄5分を行い、100℃にて1時間乾燥を行った。次にこの基板を抵抗加

熱蒸着装置内の基板ホルダーに固定し、 1×10^{-4} Pa以下の真空まで減圧した。なお、ITOは陽極として使用される。その後、正孔輸送層として、NPDとTCNQをそれぞれ蒸着速度 0.4 nm/sec 、 0.004 nm/sec で膜厚が 50 nm になるように基板上に積層した。

【0108】次に、発光層として、BALqを蒸着速度 0.2 nm/sec で膜厚が 20 nm になるように正孔輸送層上に積層した。次に、電子輸送層として、Alq₃とTPAをそれぞれ蒸着速度 0.4 nm/sec 、 0.004 nm/sec で膜厚が 30 nm になるように発光層上に積層した。最後に、LiF-Alからなる陰極を、LiFを蒸着速度 0.02 nm/sec で膜厚が 1 nm になるように発光層上に、Alを蒸着速度が 0.6 nm/sec で膜厚が 100 nm になるようにLiF上に積層することにより形成した。これにより、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層及び陰極からなる有機EL素子が得られた。

【0109】実施例25

正孔輸送層と発光層の間に、電子注入抑制層として、NPDを蒸着速度 0.2 nm/sec で膜厚が 10 nm になるように積層し、かつ、発光層と電子輸送層の間に、

正孔注入抑制層として、Alq₃を蒸着速度 0.2 nm/sec で膜厚が 10 nm になるように積層したこと以外は、比較例13と同様である。

【0110】実施例26

正孔輸送層と発光層の間に、電子注入抑制層として、MTDATAを蒸着速度 0.2 nm/sec で膜厚が 10 nm になるように積層し、かつ、発光層と電子輸送層の間に、正孔注入抑制層として、tBu-PBDを蒸着速度 0.2 nm/sec で膜厚が 10 nm になるように積層したこと以外は、比較例13と同様にして有機EL素子を得た。

【0111】実施例27

正孔輸送層として、NPDとHCNBをそれぞれ蒸着速度 0.4 nm/sec 、 0.004 nm/sec で膜厚が 50 nm になるように積層し、電子輸送層として、Alq₃とペリレンをそれぞれ蒸着速度 0.4 nm/sec 、 0.004 nm/sec で膜厚が 30 nm になるように積層したこと以外は実施例25と同様にして有機EL素子を得た。以下、表5に(3-1)で得られた素子の構成を示す。

【0112】

【表5】

	素子構成						アクセター濃度 (wt%) (a1)	電子注入抑制層の厚さ	ドナー濃度 (wt%) (a2)	正孔注入抑制層の厚さ	
	正孔輸送層	アクセター	電子注入抑制層	発光層	正孔注入抑制層	ドナー					電子輸送層
比較例13	NPD	TCNQ	—	BAlq	—	TPA	Alq ₃	1	—	1	—
実施例25	NPD	TCNQ	NPD	BAlq	Alq ₃	TPA	Alq ₃	1	10nm	1	10nm
実施例26	NPD	TCNQ	MDATA	BAlq	tBu-PBD	TPA	Alq ₃	1	10nm	1	10nm
実施例27	NPD	HCNB	MDATA	BAlq	tBu-PBD	ペリレン	Alq ₃	1	10nm	1	10nm

(*)1) $\eta_{\text{on}} / \eta_{\text{off}}$

(*)2) $\eta_{\text{on}} / \eta_{\text{off}}$

【0113】(3-2) 素子特性の測定

以上のようにして得られた素子を、(1-3)の条件と同様にして各特性を測定した。その結果を表6に示す。

【0114】

【表6】

	電流密度100mA/cm ² での特性				電子緩和力 (eV)			エネルギー障壁の高さ (eV)	イオン化ポテンシャル (eV)			エネルギー障壁の高さ (eV)
	電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	効率 (cd/A)	発光色	アクセプター	電子注入抑制層	発光材料		発光材料	正孔注入抑制層	ドナー	
比較例13	4.0	360	0.38	青色	3.21	—	3.03	-0.18	5.64	—	5.52	-0.12
実施例25	4.5	820	0.82	青色	3.21	2.38	3.03	0.65	5.64	5.70	5.52	0.06
実施例26	4.4	870	0.87	青色	3.21	2.11	3.03	0.92	5.64	5.89	5.52	0.25
実施例27	4.7	600	0.60	青色	3.11	2.11	3.03	0.92	5.64	5.89	5.35	0.25

(*1) 電子を発光層に閉じ込める役目を果たすエネルギー障壁の高さ

(*2) 正孔を発光層に閉じ込める役目を果たすエネルギー障壁の高さ

【0115】表6の結果を説明する。3層構造を持つ有機EL素子において、実施例25～27と比較例13とを比較すれば、電子注入抑制層を正孔輸送層と発光層との間、正孔注入抑制層を発光層と電子輸送層との間に設けることで、一定電流値における印加電圧を低く抑えたまま発光効率の低下を抑制することができることが分かる。

【0116】

【発明の効果】本発明によれば、発光層とアクセプターがドーピングされた正孔輸送層との間に電子注入抑制層を設けるか、発光層とドナーがドーピングされた電子輸送層との間に正孔注入抑制層を設けるか、電子注入抑制層及び正孔注入抑制層を両層とも設けることで、優れた電気的特性（低抵抗、高発光効率）と、優れた整流特性（逆バイアス下でのリーク電流が小さい）とを有する有機EL素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態による有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【図2】本発明の第2の実施の形態による有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【図3】本発明の第3の実施の形態による有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【図4】本発明の第4の実施の形態による有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【図5】本発明の第5の実施の形態による有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【図6】本発明の第6の実施の形態による有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【図7】本発明の第7の実施の形態による有機エレクト

ロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【図8】本発明の第8の実施の形態による有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【図9】本発明の第9の実施の形態による有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【図10】本発明の第10の実施の形態による有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【図11】本発明の第11の実施の形態による有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【図12】本発明の第12の実施の形態による有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

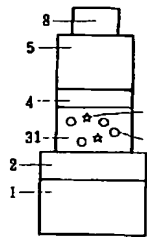
【図13】従来の3層構造をもつ有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

【図14】従来のアクセプターとドナーをドーピングした有機エレクトロルミネッセンス素子を示す概略断面図である。

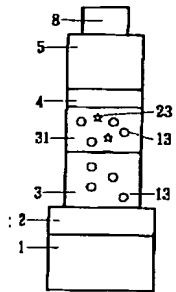
【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 陽極
- 3、31 正孔輸送層
- 4 電子注入抑制層
- 5、51、52 発光層
- 6 正孔注入抑制層
- 7、71 電子輸送層
- 8 陰極
- 13 正孔輸送材料
- 17 電子輸送材料
- 23 アクセプター
- 27 ドナー

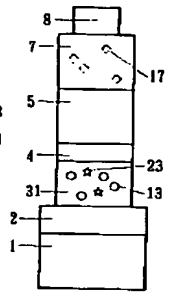
【図1】



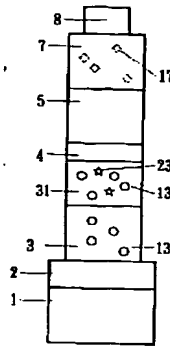
【図2】



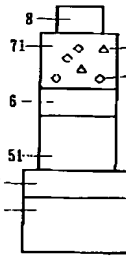
【図3】



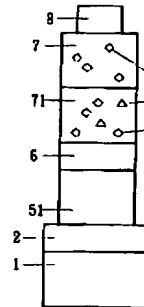
【図4】



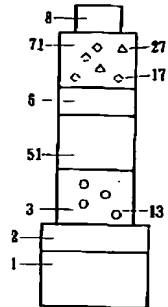
【図5】



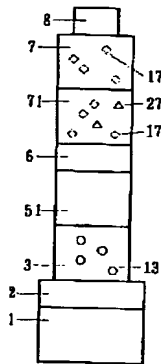
【図6】



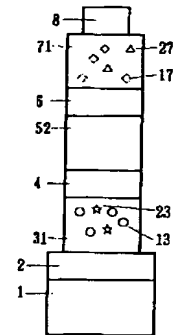
【図7】



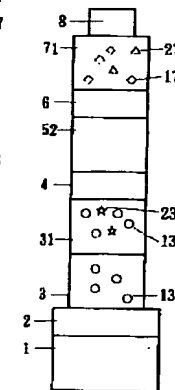
【図8】



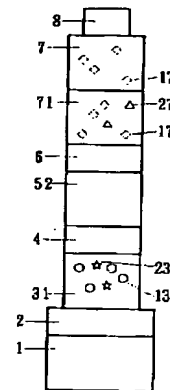
【図9】



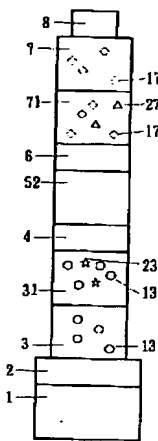
【図10】



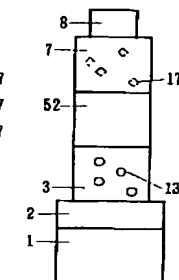
【図11】



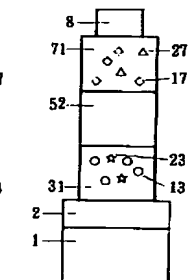
【図12】



【図13】



【図14】



フロントページの続き

(72) 発明者 河野 昭彦
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB01 AB03 AB05 CA01 CA02
CA05 CA06 CB01 DA00 DB03
EB00 FA01 FA03